

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

2001-284798

(43) Date of publication of application : 12.10.2001

(51) Int.Cl.

H05K 3/38
B05D 5/12
B05D 7/24
B41J 2/01
H01B 13/00

(21) Application number : 2000-099930

(71) Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22) Date of filing : 31.03.2000

(72) Inventor : SEKI SHUNICHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING THIN-FILM PATTERN AND MICROSCOPIC STRUCTURE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of patterning by which thin-film patterns can be formed on a substrate with a high adhesion.

SOLUTION: The method of manufacture is provided with a step for forming a pattern of organic molecular film having a fluoro radical on a substrate 11, a step for selectively forming an organic molecular film of coupling agent of the thiol family on parts where there is no film having the fluoro radical of the organic molecular pattern having the fluoro radical, and a step for supplying the pattern 12 comprised of the organic molecular film having fluoro radical and the organic molecular film comprised of the coupling agent of thiol family with a solution containing materials for forming a metallic thin film for selectively forming a metallic thin film 13 on the organic molecular film having the thiol radical.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-284798
(P2001-284798A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 05 K 3/38		H 05 K 3/38	B 2 C 0 5 6
B 05 D 5/12		B 05 D 5/12	B 4 D 0 7 5
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Z 5 E 3 4 3
B 41 J 2/01		H 01 B 13/00	5 0 3 D 5 G 3 2 3
H 01 B 13/00	5 0 3	B 41 J 3/04	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-99930(P2000-99930)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 関 傑一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

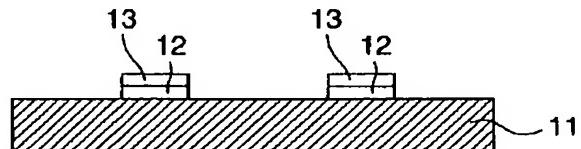
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜パターンの製造方法および微細構造体

(57) 【要約】

【目的】 薄膜のパターンが基板上に高い密着性を持って形成し得るパターニング方法を提供する。

【解決手段】 基板11にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に、チオール系カップリング剤からなる有機分子膜を選択的に形成する工程と、フルオロ基を有する有機分子膜及びチオール系カップリング剤からなる有機分子膜から構成されるパターン12上に金属薄膜を形成するための材料を含む溶液を供給し、チオール基を有する有機分子膜上に、金属薄膜13を選択的に形成する工程を具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に有機分子膜からなるパターンを形成し、該有機分子膜パターン上に薄膜を形成するための溶液を供給し、該有機分子膜パターン上に前記薄膜を選択的に形成することを特徴とする薄膜パターンの製造方法。

【請求項2】 前記薄膜パターンの薄膜部分が、前記有機分子膜パターンにおける有機分子膜部分であって、チオール基を有するチオール系カップリング剤からなる有機分子膜上に形成されることを特徴とする薄膜パターンの製造方法。

【請求項3】 前記有機分子膜パターンが、チオール基を有するチオール系カップリング剤から構成される部分とフルオロ基を有するカップリング剤から構成される部分からなり、該チオール基を有するチオール系カップリング剤から構成される部分に、選択的に薄膜を形成することを特徴とする薄膜パターンの製造方法。

【請求項4】 前記薄膜が金属である請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 有機金属錯体を含む溶液を前記有機分子膜パターンが形成された基板に塗布、又は有機金属錯体を含む溶液に前記有機分子膜パターンが形成された基板を浸漬して金属の薄膜をパターン形成させる請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 前記有機分子金属錯体を含む組成物をインク吐出方式によって前記有機分子膜パターンが形成された基板に供給し、金属の薄膜パターン形成する請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 基板にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に、チオール系カップリング剤からなる有機分子膜を選択的に形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜及びチオール系カップリング剤からなる有機分子膜から構成されるパターン上に金属薄膜を形成するための材料を含む溶液を供給し、前記チオール基を有する有機分子膜上に、金属薄膜を選択的に形成する工程を具備する金属薄膜パターンの製造方法。

【請求項8】 基板にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターン上に、有機金属錯体及びチオール系カップリング剤を含む溶液を供給し、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に金属薄膜を選択的に形成する工程を具備する金属薄膜パターンの製造方法。

【請求項9】 基板と、該基板上に形成された有機分子膜パターンと、該有機分離膜パターンに基づいたパターンを有する薄膜パターンを具備した微細構造体。

【請求項10】 前記薄膜が金属薄膜からなる請求項9記載の構造体。

【請求項11】 前記有機分子膜パターンがチオール系カップリング剤の膜部分を有し、該チオール系カップリング剤の膜部分上に前記薄膜パターンの薄膜部分を有する請求項9又は10記載の構造体。

【請求項12】 前記有機分子膜パターンがチオール系カップリング剤の膜部分と、フルオロ基を有する膜部分からなり、該チオール系カップリング剤の膜部分上に前記薄膜パターンの薄膜部分を有する請求項9又は10記載の構造体。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板に薄膜のパターンを形成する方法に関する。薄膜の例は、表示装置や半導体装置等の各種電子デバイスにおいて所定の機能を発揮する機能性薄膜であり、さらに詳しくは、各種電子デバイスの配線パターンに相当する金属薄膜である。本発明は電子デバイス以外の貴金属装飾品での金属薄膜パターン形成にも適用できる。本発明は、また、この薄膜パターンを具備した微細構造体に関する。

20 【従来の技術】従来、配線基板は、基板上に金属ペーストをスクリーン印刷する方法あるいは基板上にフォトリソグラフィーにより金属膜パターンを形成するによって形成されていた。基板上に金属薄膜を形成する例として、例えば、国際公開WO96/07487号公報には、チオール系カップリング剤層を基板上に形成し、チオール系カップリング剤層を介して（チオール基と金の結合を利用して）基板上に金属（金）薄膜を形成する方法（提案①）が提案されている。

【0002】また、上記一般的な金属薄膜あるいは金属薄膜パターン形成とは異なる技術として、特開平8-309918号公報及び特開平9-74273号公報には、銅箔回路基板における銅箔と基板との密着性向上させるために、チオール系カップリング剤を用いる方法（提案②）が開示されている。特開平10-204350号公報には、インクジェット法により、チオール系分子で覆われた金微粒子を吐出してパターン化する配線パターンの製造方法（提案③）が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】提案①では、基板上に金属のパターンを形成することへの配慮ではなく、提案②では、回路などのパターンを形成するためにはレジスト塗布—エッチングの操作を必要とし、提案③においては、金属と下地基板との密着性は十分ではないという問題があった。

【0004】即ち、従来提案されている薄膜パターン、特に金属パターンの製造方法では、基板側と薄膜との密着性が高く、かつレジスト塗布—エッチング工程等の複雑な工程を用いず、簡便な方法でパターンを得ることができなかった。

50 【0005】本発明は上記課題を解決するために、薄膜

のパターンが基板上に高い密着性を持って形成し得るパターニング方法を提供することを目的とする。又、本発明は、金属薄膜のパターンが高い密着性を持って基板上に形成し得るパターニング方法を提供することを目的とする。

【0006】更に、本発明は、上述のパターニングによって得られた薄膜のパターンを基板に備えてなる構造体を提供することを目的とする。加えて、本発明は、基板と特に金属の膜との密着性に優れ、かつレジスト塗布—エッ칭等の工程を経ることなく基板に薄膜のパターンを形成するための方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】既述の目的を達成するために、本発明は、基板に有機分子膜からなるパターンを形成し、該有機分子膜パターン上に薄膜を形成するための溶液を供給し、該有機分子膜パターン上に前記薄膜を選択的に形成することを特徴とする薄膜パターンの製造方法に係るものである。

【0008】この本発明の第一の形態は、前記薄膜パターンの薄膜部分が、前記有機分子膜パターンにおける有機分子膜部分であって、チオール基を有するチオール系カップリング剤からなる有機分子膜上に形成されることを特徴とする。

【0009】この本発明の他の形態は、前記有機分子膜パターンが、チオール基を有するチオール系カップリング剤から構成される部分とフルオロ基を有するカップリング剤から構成される部分からなり、該チオール基を有するチオール系カップリング剤から構成される部分に、選択的に薄膜を形成することを特徴とする。

【0010】本発明の他の形態は、前記薄膜が金属であることを特徴とする。本発明の更に他の形態は、有機金属錯体を含む溶液を前記有機分子膜パターンが形成された基板に塗布、又は有機金属錯体を含む溶液に前記有機分子膜パターンが形成された基板を浸漬して金属の薄膜をパターン形成させることを特徴とする。

【0011】また、本発明の他の形態は、前記有機分子金属錯体を含む組成物をインク吐出方式によって前記有機分子膜パターンが形成された基板に供給し、金属の薄膜パターン形成することを特徴とする。

【0012】既述の目的を達成する他の発明は、基板にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に、チオール系カップリング剤からなる有機分子膜を選択的に形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜及びチオール系カップリング剤からなる有機分子膜から構成されるパターン上に金属薄膜を形成するための材料を含む溶液を供給し、前記チオール基を有する有機分子膜上に、金属薄膜を選択的に形成する工程を具備することを特徴と金属薄膜パターンの製造方法に係るものである。

【0013】更に、既述の目的を達成する他の発明は、基板にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターン上に、有機金属錯体及びチオール系カップリング剤を含む溶液を供給し、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に金属薄膜を選択的に形成する工程を具備する金属薄膜パターンの製造方法に係るものである。

【0014】さらに、本発明は、基板と、該基板上に形成された有機分子膜パターンと、該有機分子膜パターンに基づいたパターンを有する薄膜パターンを具備した微細構造体に係るものである。この微細構造体の第1の形態は、前記薄膜が金属薄膜からなることを特徴とするものである。さらに他の形態は、前記有機分子膜パターンがチオール系カップリング剤の膜部分を有し、該チオール系カップリング剤の膜部分上に前記薄膜パターンの薄膜部分を有することを特徴とするものである。さらに他の形態は、前記有機分子膜パターンがチオール系カップリング剤の膜部分と、フルオロ基を有する膜部分からなり、該チオール系カップリング剤の膜部分上に前記薄膜パターンの薄膜部分を有することを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる基板としては、プリント配線基板等の各種電子デバイスに用いられる基板等として通常用いられている公知の基板を広く用いることができ、例えば、Si基板、石英ガラス基板、及びITO基板等が挙げられる。

【0016】有機分子膜には、基板上でフォトリソグラフィ等のパターニング技術によって、所定の有機分子膜のパターンを形成するものも用いられるが、好ましくは、下地層（基板）と結合できる部位（結合性官能基）と、他端側にはチオール基、アミノ基、水酸基、フルオロ基などの官能基と、これらの官能基を結ぶ炭素の直鎖あるいは一部分岐した炭素鎖を備えており、基板に結合して自己組織化して分子膜（自己組織化膜）、例えば単分子膜を形成するものである。このような化合物として、末端に様々な官能基を有するシランカップリング剤が知られている。

【0017】前記自己組織化膜は、フォトレジスト材等の樹脂膜と異なり、単分子を集積配向させて形成されているもので、極めて膜厚を薄くすることができ、しかも、原子レベルで均一となる。即ち、膜の表面に同じ分子が集積して位置するため、膜の表面に均一で良好な撥液性や親液性を付与することができ、微細なパターニングをする際に特に有用である。例えば、前記化合物として、後述するフルオロアルキルシランを用いた場合には、膜の表面にフルオロアルキル基が位置するように各化合物が配向されて自己組織化膜が形成されるので、膜の表面に均一で良好な撥液性が付与される。

【0018】上述の自己組織化膜として好適に用いられるシランカップリング剤は、一般に $R_nSiX_{(4-n)}$ (X は加水分解性基) の構造を持ち、 X は、加水分解によりシラノールを形成して、基板(ガラス、シリコン)等の下地表面に存在し得るヒドロキシル基と反応してシロキサン結合で基板と結合するものである。

【0019】特に本発明においては、好ましくは2種類のシランカップリング剤を用いることができる。第1に末端にフルオロ基を有するフルオロアルキルシラン(FAS)挙げられる。FASが、Rが(CF_3) (CH_2)一等のフルオロアルチル基を有するため、基板等の下地表面に物質が付着し難い、あるいは濡れない(表面エネルギーが低い)表面に改質することができる。FASの具体的な例として、(ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン(ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデジル)トリメトキシシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)ジメチルクロロシラン、(ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリクロロシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリクロロシラン等の化合物を挙げることができる。

【0020】これらの使用に際しては、一つの化合物を単独で用いるのが好ましいが、2種以上の化合物を組み合わせて使用しても、本発明の目的を損なわなければ制限されない。また、本発明においては、前記化合物として、前記FASを用いるのが、基板との密着性及び良好な撥液(インク)性を付与する上で好ましい。特に、FAS(膜)をパターン形成することにより、親液(インク)部と、表面エネルギーの低い撥液(インク)部のパターンを得ることができる。

【0021】第2に、末端にチオール基を有するチオール系シランカップリング剤が挙げられる。Rが例えばメルカブト(チオール基)を有する $SH-(CH_2)_-$ であり、金、銀、銅、イリジウム、ガリウム、砒素等の金属表面と共有結合に近い安定な結合する。チオール系カップリング剤としては、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0022】本発明の方法では、好ましくはFASを用いた自己組織化膜等の有機分子膜を基板上に形成し、例えば、フォトマスクを用いたフォトエッチングの手法を利用して基板上にパターンニングする。基板に結合したシランカップリング剤は、UV照射により剥離することができる。さらに、得られたFASのパターンのFASが選択的に除去された部分にチオール系シランカップリング剤からなる自己組織化膜を形成する。即ち、FAS膜部分と、チオール系シランカップリング剤(膜)部分から構成されたパターンを得る。

【0023】続いて、上記のような末端の官能基の異なる自己組織化膜(シランカップリング剤層)をパターン形成した基板上有機金属錯体を含む溶液を塗布、或いは有機金属錯体を含む液体に上記基板を浸漬し、熱処理等によりリガンド分子を外すと、FAS膜部分上には金属膜は着かず、チオール系シランカップリング剤膜部分に上に選択的に金属膜を形成することができる。塗布方法としては、有機金属錯体を含む組成物をインクジェット法によってパターン形成(チオール系カップリング剤層上に塗布)する方法も好適である。

【0024】また、FAS膜のパターンだけからなる基板上に(FAS膜を剥離した基板上に)、チオール系シランカップリング剤と有機金属錯体を含む組成物を、例えば、インクジェット法により選択的に供給し、最終的にFAS膜のない部分に金属薄膜を選択的に形成することもできる。

【0025】この場合、金属錯体は熱でリガンドが外れるため、室温では(チオール系)カップリング剤と共存してもカップリング剤の結合基(チオール)と金属との反応は起こらない。したがって、上記物質を含む組成物をインクジェットにより塗布すると、先ず、(チオール系)カップリング剤が基板と反応して結合する。その後熱処理により、錯体のリガンドが離れると同時に結合基(チオール基)と反応して、(チオール系)カップリング剤のパターン上にのみ金属薄膜が選択的に形成される。

【0026】以下、本発明の方法による金属薄膜のパターンの製造の一実施形態について図面を参照して更に詳細に説明する。この製造方法は、図1~8の工程を順に経ることにより、基板11表面に金属薄膜13を所定のパターンで形成させるものである(図8参照)。

【0027】図1から図8を通して基板11表面に自己組織化膜(以下、本発明ではFAS膜を例にする。)14を形成し、FAS膜14をパターンニング、すなわち、FAS膜が基板に結合していない露出部位11aとFAS膜が基板に結合している表面エネルギーが低い領域11bとを所定のパターンで形成するFAS膜パターン形成工程と、11aにチオール系カップリング剤を付着させてチオール系カップリング剤層12のパターンを形成するチオール系カップリング剤層パターン形成工程と、及びチオール系カップリング剤層12上に、金属薄膜13を積層する金属薄膜形成工程とからなる。

【0028】1) 前記パターン形成工程についてまず、図1に示すように、基板11表面にFAS膜14を形成する。FAS膜14は、前記化合物と前記基板とを同一の密閉容器中に入れておき、室温で、2日以上放置して形成することができる。

【0029】この際用いられる手法としては、紫外線照射法、電子ビーム照射法、X線照射法、Scanning Probe Microscope(SPM)法等が挙げられるが、本発明

においては、紫外線（紫外光）照射法が好ましく用いられる。また、原子間力顕微鏡（AFM）を用い、電圧を印加しながら走査することで、FAS膜を選択的に除去してFAS膜のパターンを形成しても良い。

【0030】紫外線照射法は、図3に示すように、所定のパターンが形成されているフォトマスク20を介して所定の波長の紫外線をFAS膜14全面に対して照射することにより行われる。紫外線を基板に照射することにより、FAS膜14を形成している化合物が除去される。従って、紫外線照射法では、FAS膜のパターンは、それぞれフォトマスクに形成されたパターンに沿ったパターンになる。

【0031】この際採用される紫外線の波長及び照射時間は、用いる化合物に応じて任意であるが、FASである場合には、172nmの紫外線を所定時間照射することが好ましく用いられる。

【0032】図1以降の処理を適応する前に、基板表面に紫外線を照射したり、溶剤により洗浄したりする前処理を適用することもある。

【0033】2) 前記チオール系カップリング剤層パターン形成工程及び前記金属薄膜形成工程について
カップリング剤層形成工程の後金属薄膜形成工程を実行するか、あるいは両方の工程を、一つの工程に統合してもよい。前者を手法①とし、後者を手法②にすとする。
【0034】<手法①について>チオール系カップリング剤層（膜）の形成には、気相法、液相法の両方を用いることができる。気相法の場合は、FAS膜パターンが形成された基板とチオール系カップリング剤を同一密閉容器に入れ、室温で2日以上放置することで、FAS膜の無い11a部のみにチオール系カップリング剤層12を選択的に形成する。あるいは、液相法の場合、チオール系カップリング剤を含む溶液にFAS膜がパターン化された基板を浸漬することによってチオール系カップリング剤層12を選択的に形成する。この際、前記溶液に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、キシレン、アセトン、テトラヒドロフラン等の溶媒が挙げられる。チオール系カップリング剤の濃度は数%（v/v）で、数分間の浸漬後、使用溶媒、さらには水でリーンスし、乾燥する。

【0035】また、チオール系カップリング剤を含む組成物をインクジェット法によりFAS膜がパターン化された基板上にパターン吐出し、チオール系カップリング剤層12を選択的に形成してもよい。インクジェット法は、熱を加えない。ピエゾ駆動によるインクジェットを用いることが好ましい。

【0036】インクジェット法におけるチオール系カップリング剤の濃度は、浸漬法の場合と同程度でよいが、吐出性と前記化合物の基板への反応時間を考えれば、蒸気圧の低い溶媒を組成物として用いることが好ましい。浸漬法の場合と同様、数分間の放置後、使用溶媒、さら

には水でリーンスし、乾燥する。

【0037】次いで、金属薄膜形成工程を、インクジェット法又は浸漬法により行い、図5に示すように、形成されたカップリング剤層12上に、金属薄膜13を形成する。

【0038】前記浸漬法は、前記金属化合物を含有する溶液に、前記パターンが形成された基板を浸漬させ、前記金属化合物の分解温度に合わせた温度、時間で放置することにより行うことができる。また、リガンド有機分子などの分解は熱を使わず、光照射によって行っても構わない。これによりチオール分子（還元分子）上に選択的に金属を析出させることができる。

【0039】前記金属化合物としては、クロロ（トリメチルfosfin）ゴールド、メチル（トリフェニルfosfin）ゴールド、金コロイド、金微粒子、硝酸銀（アンモニア溶液）、銀コロイド、銀微粒子等が挙げられる。

【0040】前記溶液に用いられる溶媒としては、用いる金属化合物（有機金属錯体）による。また、濃度は、数%（w t/v）程度であるが、用いる金属化合物により調整される。

【0041】なお、浸漬法により自己組織化膜（シランカップリング）を形成する場合と同様、金薄膜を形成した場合には、前記溶液に用いた溶媒及び／又は水を用いてリーンスするのが好ましい。

【0042】一方、金属薄膜をインクジェット法により形成する際には、組成物を加熱できないため、ピエゾ駆動方式のインクジェットヘッドを用いることが望ましい。

30 【0043】インク組成物として、後述する金属化合物含有インク組成物を用い、インクジェット法により図6に示すように、インク組成物の液滴40を、インクジェットヘッド30からチオール系カップリング層12上に吐出することにより行う。このときインク組成物は11bのFAS膜上ではじかれてチオール系カップリング層12上のみに定着する。インク液滴の吐出量、吐出回数はパターンの領域、金属薄膜の膜厚に合わせて調整すればよい。

【0044】塗布後は、基板を加熱し、液滴内の化合物40の有機物を熱分解することによりチオール分子上に金属を選択的に析出することができる。場合によっては、塗布後の加熱処理においては、加圧下或いは溶媒分子分圧の高い密閉下で行っても良い。加熱温度は、用いる金属化合物の分解温度による。

【0045】この際用いられるインク組成物としては、低温（摂氏100度以下）で分解する有機金属錯体を含有するインク組成物が好ましく用いられる。該有機金属錯体含有インク組成物については、後述する。

<手法②について>この手法は、後述するチオール系カップリング剤及び金属化合物含有インク素子物を用い、

インクジェット法により図7に示すように、インク組成物の液滴50を、インクジェットヘッド30からFAS膜のない領域11aに吐出することにより行う。このときインク組成物は11bのFAS膜上でははじかれてFAS膜のない領域11aのみに選択的に定着する。インク液滴の吐出量、吐出回数はパターンの領域、金属薄膜の膜厚に合わせて調整すれば良い。

【0046】塗布後、浸漬法の場合同様、数分間の放置により先ず、チオール系カップリング剤を領域11aに結合させ、さらに熱分解により、基板と結合したチオール分子上に、金属を析出させることができる。場合によつては、塗布後の加熱処理においては、加圧下あるいは溶媒分子分圧の高い密閉下で行っても良い。加熱温度は、用いる金属化合物の分解温度による。

【0047】この際用いられるインク組成物としては、低温（摂氏100度以下）で分解する有機金属錯体を含有するインク組成物が好ましく用いられる。前記チオール系カップリング剤及び有機金属錯体含有インク組成物については後述する。

【0048】そして、本発明の製造方法においては、図8に示すように、所望の機能性被膜を形成した後、残存している自己組織化膜（FAS膜）を上述のパターン形成工程と同様にして除去し、更に必要に応じて、通常の手法を特に制限なく用いて、用途に応じた他の被膜を形成する等して所望の金属薄膜含有構造体を得ることができます。

【0049】次に、本発明の方法で特にインクジェット法を採用する場合に用いるインク組成物について説明する。

【0050】かかるインク組成物として、前述の手法①においては、有機金属錯体を含有する金属含有インク組成物が用いられる。有機金属錯体としては、メチル（トリフェニルfosfin）ゴールド等が挙げられる。

【0051】また、前記有機金属錯体含有インク組成物に用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン、メチレン、テトラリン、デカリン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキシリベンゼン、ブチルベンゼン、ドデシルベンゼン等が挙げられる。使用に際してはそれぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。吐出性と有機物の分解温度を考えれば、蒸気圧の低い（有機金属錯体の熱分解温度より沸点の高い）溶媒を組成物として用いることが好ましい。摂氏100度以上の沸点をもつ溶媒少なくとも一つ以上含むことが望ましい。

【0052】また、前記有機金属錯体の濃度は、インク組成物全体0.1～10%（wt/v）とするのが好ましい。前記組成物には、通常のインク組成物に用いられる添加剤を添加しても良い。

【0053】インク組成物として、前述の手法②にて適用されるチオール系カップリング剤及び有機金属錯体含有組成物については、チオール系カップリング剤が可溶

な溶媒及びチオール系カップリング剤をさらに、前記有機金属錯体含有インク組成物に加えることが望ましい。これらの溶媒としては、トルエン、キシレン、アセトン、メチルセロソルブ、テトラヒドロフラン等の溶媒が挙げられる。チオール系カップリング剤の量は、用いる有機金属錯体の種類にもよるがインク組成物全体中に対して数%（wt/v）程度である。

【0054】こうして得られる金属薄膜含有構造体1は、図5及び8に示すように、基板11表面側に金属薄膜13が形成されてなり、金属薄膜13と基板11との密着性が高いものである。

【0055】ここで、「密着性が高い」とは、前記金属薄膜と基板とが、共有結合を介していることを意味する。

【0056】詳細には、本実施形態の金属薄膜含有構造体1は、図8に示すように、基板11上に、所定のパターンでカップリング剤層12が形成され、カップリング剤層12上に金属薄膜13が形成されている。

【0057】カップリング剤層12の厚さは、数nmとするのが好ましく、金属薄膜13の厚さは、0.1～1.0μmとするのが好ましい。

【0058】また、前記の所定のパターンは、用途に応じて任意である。

【0059】本実施形態の金属薄膜含有構造体は、プリント配線基板や、コンピューター用の各種基板類等の種電子デバイス、貴金属装飾品等として有用である。

【0060】そして、本発明の製造方法によると、基板と形成される金属薄膜との密着性に優れた金属薄膜含有構造体を、簡易且つ簡便に製造することができる。

【0061】なお、本発明は、上述の実施形態に何ら制限されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

【0062】

【実施例】以下、実施例を参照して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0063】【実施例1】S1基板表面に172nmの紫外線を5～10分間照射して、前処理としてクリーニングを行った。次いで、パターン形成工程を以下のように行った。

【0064】即ち、前記S1基板とFASの一つであるヘプタデカフルオロテトラヒドロオクチルトリエトキシシランとを、同一の密閉容器に入れて2日室温で放置することにより、該S1基板表面にヘプタデカフルオロテトラヒドロオクチルトリエトキシシランの皮膜を形成して、FAS膜を形成した。そして、更に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、172nmの紫外線を照射して、マスクしていない部位の自己組織化膜のみを選択的に除去して、S1基板が露出した領域と撥液部とを形成しFAS膜パターンを得た。

【0065】次いで、チオール系カップリング剤層形成工程を次のように行った。パターンの形成された基板を、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン1wt/v%メタノール溶液に2分間浸漬し、さらに、メタノールで5分間リーンスした後、純水で5分間リーンスして、S1基板表面の露出した領域に3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン単分子膜からなるチオール系カップリング剤層を形成した。

【0066】次いで、金属薄膜形成工程を次のように行った。チオール系カップリング剤層が形成された基板を、メチル(トリフェニルfosfin)ゴールド2wt/v%トルエン/キシレン溶液に密閉浸漬し、80°Cで2時間放置した後、トルエンでリーンスして、チオール系カップリング剤層上に膜厚400nmの金薄膜が所定のパターンで形成された金属薄膜含有構造体を得た。

【0067】得られた金属薄膜含有構造体における金薄膜の密着性を、「スコッチテープ」(商品名、3M社製)を用いた剥離試験で評価したところ、金薄膜が剥がれることはなかった。

【0068】【実施例2】実施例1と同様にして、前処理、FAS膜パターン形成工程及びチオール系カップリング剤層形成工程を行った。次いで金属薄膜形成工程を次のように行った。

【0069】チオール系カップリング剤層が形成された基板を、5wt%硝酸銀アソニア水溶液に浸漬し、室温で5時間放置して、チオール系カップリング剤層上に膜厚500nmの銀薄膜が所定のパターンで形成された金属薄膜含有構造体を得た。

【0070】得られた金属薄膜含有構造体における銀薄膜の密着性を、実施例1と同様にして測定したところ、銀薄膜が剥がれることはなかった。

【0071】【実施例3】実施例1と同様にしてFAS膜パターン及びチオール系カップリング剤層が形成された基板に、メチル(トリフェニスフィン)ゴールド2g、トルエン15ml、テトラリン35ml、ドデシルベンゼン50mlからなる有機金属錯体含有インク組成物を、インクジェット法によりパターンに沿って吐出して塗工した後、基板を密閉容器に入れ、基板を50°Cで、24時間以上処理して、チオール系カップリング剤層上にチオール系カップリング剤層上に膜厚200nmの金薄膜が所定のパターンで形成された金属薄膜含有構造体を得た。

【0072】インクジェット法は、装置として商品名「MJ930C」のヘッドを使用した。

【0073】得られた金属薄膜含有構造体における金薄膜の密着性を、実施例1と同様にして測定したところ、金薄膜が剥がれることはなかった。

【0074】【実施例4】実施例1と同様にして、基板上に前処理及びFAS膜パターン形成工程を行った。次いで、チオール系カップリング剤層形成工程及び金属薄

膜形成工程を次のように行った。

【0075】FAS膜パターンが形成された基板に、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン1g、メチル(トリフェニルfosfin)ゴールド2g、テトラヒドロフラン5ml、キシレン15g、デカリソ40ml、ドデシルベンゼン40mlからなるチオール系カップリング剤及び有機金属錯体含有インク組成物を、インクジェット法によりFAS膜パターンに沿って(膜部分がない領域に)吐出塗布した後、基板を密閉容器に入れ5分間室温で放置し、その後基板を摂氏50度、24時間以上処理して、膜厚200nmの金薄膜が所定のパターンで形成された金属薄膜含有構造体を得た。

【0076】得られた金属薄膜含有構造体における金薄膜の密着性を、実施例1と同様にして測定したところ、金薄膜が剥がれることはなかった。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように、本発明はシランカップリング剤等の有機分子膜を介して薄膜のパターンを基板上に得るパターン製造方法を提供することができ

20 20. 本発明は、チオール系カップリング剤を介して金属薄膜のパターンが基板に結合してなるパターニング方法を提供することができる。本発明は薄膜のパターンの製造方法によれば、密着性が高い状態で薄膜を基板に結合させることができる。本発明は、特にインク吐出方式を用いてこのパターンを製造することができる。本発明は、このパターン製造方法によって得られた薄膜のパターンを基板に備えてなる構造体を提供することができる。こうして本発明によれば、基板と金属薄膜との密着性に優れ、かつレジスト塗布エッティングの工程を経ることなく基板に金属薄膜のパターンを得ることが可能となる。

【0078】

【図面の簡単な説明】

【図1】基板上に自己組織化膜(FAS膜)が形成されている状態を示す断面図である。

【図2】自己組織化膜(FAS膜)がパターニングされた状態を示す断面図である。

【図3】自己組織化膜(FAS膜)のパターニングがフォトリソ法によって行われている状態を示す断面図である。

40 40. 【図4】基板にFAS膜が結合していない領域にチオール系カップリング剤が結合されている状態を示す断面図である。

【図5】チオール系カップリング剤のパターン上に金属薄膜を定着させるための工程を示す断面図である。

【図6】チオール系カップリング剤のパターン上に金属化合物を含むインク組成物吐出して基板-チオール系カップリング剤-金属薄膜の構造を形成する状態を示す断面図である。

50 50. 【図7】FAS膜の無い領域にインクジェットヘッドか

らチオール系カップリング剤と金属化合物とを含むインク組成物を吐出して基板—チオール系カップリング剤—金属薄膜の構造を形成する状態を示す断面図である。

【図8】FAS膜を除去し、基板上に基板—チオール系カップリング剤のパターン—金属のパターンが形成されている状態を示す断面図である。

【符号の説明】

11 基板

11a FAS膜が形成されていない領域

11b FAS膜がパターン形成された領域

12 チオール系カップリング剤層

13 金属薄膜

14 FAS膜

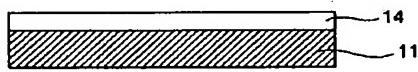
20 フォトマスク

30 インクジェットヘッド

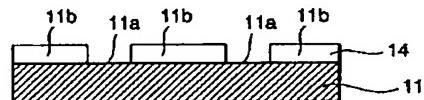
40 金属化合物含有インク組成物

50 チオール系カップリング剤及び金属化合物含有インク組成物溶液

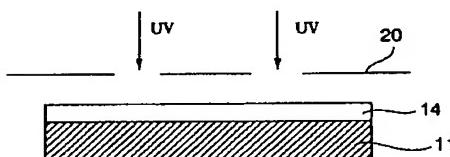
【図1】



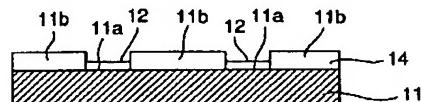
【図2】



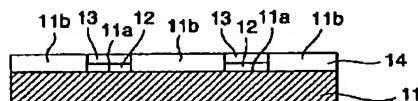
【図3】



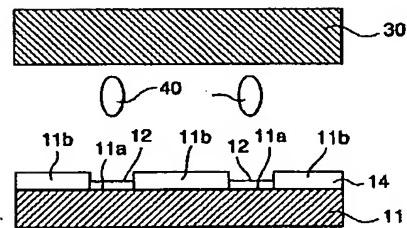
【図4】



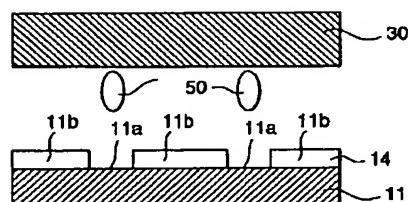
【図5】



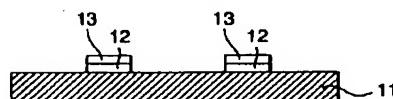
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 FB05 FC01 HA46
4D075 ABO1 AE02 CA13 CA22 DA06
DB11 DB13 DC21 DC24 EA07
EC08 EC10 EC45
5E343 AAO1 AA11 AA22 AA38 BB15
BB60 CC21 CC56 CC61 DD12
EE08 ER12 ER18 GG01
5G323 CA05

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成17年3月3日(2005.3.3)

【公開番号】特開2001-284798(P2001-284798A)
【公開日】平成13年10月12日(2001.10.12)
【出願番号】特願2000-99930(P2000-99930)
【国際特許分類第7版】

H 0 5 K 3/38
B 0 5 D 5/12
B 0 5 D 7/24
B 4 1 J 2/01
H 0 1 B 13/00

【F I】

H 0 5 K 3/38 B
B 0 5 D 5/12 B
B 0 5 D 7/24 3 0 2 Z
H 0 1 B 13/00 5 0 3 D
B 4 1 J 3/04 1 0 1 Z

【手続補正書】

【提出日】平成16年3月31日(2004.3.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板に有機分子膜からなるパターンを形成し、該有機分子膜パターン上に薄膜を形成するための溶液を供給し、該有機分子膜パターン上に前記薄膜を選択的に形成することを特徴とする薄膜パターンの製造方法。

【請求項2】

前記薄膜パターンの薄膜部分が、前記有機分子膜パターンにおける有機分子膜部分であって、チオール基を有するチオール系カップリング剤からなる有機分子膜上に形成されることを特徴とする請求項1記載の薄膜パターンの製造方法。

【請求項3】

前記有機分子膜パターンが、チオール基を有するチオール系カップリング剤から構成される部分とフルオロ基を有するカップリング剤から構成される部分からなり、該チオール基を有するチオール系カップリング剤から構成される部分に、選択的に薄膜を形成することを特徴とする請求項1記載の薄膜パターンの製造方法。

【請求項4】

前記薄膜が金属である請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

有機金属錯体を含む溶液を前記有機分子膜パターンが形成された基板に塗布、又は有機金属錯体を含む溶液に前記有機分子膜パターンが形成された基板を浸漬して金属の薄膜をパターン形成させる請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記有機分子金属錯体を含む組成物をインク吐出方式によって前記有機分子膜パターンが形成された基板に供給し、金属の薄膜パターン形成する請求項1乃至4のいずれかに記載

の方法。

【請求項 7】

基板にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に、チオール系カップリング剤からなる有機分子膜を選択的に形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜及びチオール系カップリング剤からなる有機分子膜から構成されるパターン上に金属薄膜を形成するための材料を含む溶液を供給し、前記チオール基を有する有機分子膜上に、金属薄膜を選択的に形成する工程を具備する金属薄膜パターンの製造方法。

【請求項 8】

基板にフルオロ基を有する有機分子膜パターンを形成する工程と、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターン上に、有機金属錯体及びチオール系カップリング剤を含む溶液を供給し、前記フルオロ基を有する有機分子膜パターンのフルオロ基を有する膜が無い部分に金属薄膜を選択的に形成する工程を具備する金属薄膜パターンの製造方法。

【請求項 9】

基板と、該基板上に形成された有機分子膜パターンと、該有機分離膜パターンに基づいたパターンを有する薄膜パターンを具備した微細構造体。

【請求項 10】

前記薄膜が金属薄膜からなる請求項 9 記載の構造体。

【請求項 11】

前記有機分子膜パターンがチオール系カップリング剤の膜部分を有し、該チオール系カップリング剤の膜部分上に前記薄膜パターンの薄膜部分を有する請求項 9 又は 10 記載の構造体。

【請求項 12】

前記有機分子膜パターンがチオール系カップリング剤の膜部分と、フルオロ基を有する膜部分からなり、該チオール系カップリング剤の膜部分上に前記薄膜パターンの薄膜部分を有する請求項 9 又は 10 記載の構造体。

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a thin film pattern supplying a solution for forming a pattern which becomes a substrate from an organic molecular film, and forming a thin film on this organic molecular film pattern, and forming said thin film selectively on this organic molecular film pattern.

[Claim 2]A manufacturing method of a thin film pattern forming on an organic molecular film which consists of a thiol system coupling agent which a membrane part of said thin film pattern is an organic molecular film portion in said organic molecular film pattern, and has a thiol group.

[Claim 3]Said organic molecular film pattern consists of a portion which comprises a thiol system coupling agent which has a thiol group, and a portion which comprises a coupling agent which has a fluoro group, A manufacturing method of a thin film pattern forming a thin film in a portion which comprises a thiol system coupling agent which has this thiol group selectively.

[Claim 4]A way according to any one of claims 1 to 3 said thin film is metal.

[Claim 5]A method according to any one of claims 1 to 4 to which a substrate with which said organic molecular film pattern was formed in a solution which contains spreading or an organometallic complex in a substrate with which said organic molecular film pattern was formed in a solution containing an organometallic complex is immersed, and pattern formation of the metaled thin film is carried out.

[Claim 6]How according to any one of claims 1 to 4 to supply a constituent containing said organic molecule metal complex with an ink discharge method to a substrate with which said organic molecular film pattern was formed, and carry out thin film pattern formation of the metal.

[Claim 7]A manufacturing method of metal thin film patterns characterized by comprising the

following.

A process of forming an organic molecular film pattern which has a fluoro group in a substrate. A process of forming selectively an organic molecular film which becomes a portion without a film which has a fluoro group of an organic molecular film pattern which has said fluoro group from a thiol system coupling agent.

A process of forming a metal thin film selectively on an organic molecular film which supplies a solution containing material for forming a metal thin film on a pattern which comprises an organic molecular film which consists of an organic molecular film and a thiol system coupling agent which have said fluoro group, and has said thiol group.

[Claim 8]A manufacturing method of metal thin film patterns characterized by comprising the following.

A process of forming an organic molecular film pattern which has a fluoro group in a substrate. A process of forming a metal thin film in a portion without a film which has a fluoro group of an organic molecular film pattern which supplies a solution containing an organometallic complex and a thiol system coupling agent on an organic molecular film pattern which has said fluoro group, and has said fluoro group selectively.

[Claim 9]A fine structure body comprising:

A substrate.

An organic molecular film pattern formed on this board.

A thin film pattern which has a pattern based on this organic demarcation membrane pattern.

[Claim 10]The structure according to claim 9 which said thin film becomes from a metal thin film.

[Claim 11]The structure according to claim 9 or 10 which said organic molecular film pattern has a film portion of a thiol system coupling agent, and has a membrane part of said thin film pattern on a film portion of this thiol system coupling agent.

[Claim 12]The structure according to claim 9 or 10 which consists of a film portion characterized by comprising the following, and has a membrane part of said thin film pattern on a film portion of this thiol system coupling agent.

Said organic molecular film pattern is a film portion of a thiol system coupling agent.

A fluoro group.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the method of forming the pattern of a thin film in a substrate. The example of a thin film is a functionality thin film which exhibits a predetermined function in various electron devices, such as a display and a semiconductor device.

It is a metal thin film equivalent to the circuit pattern of various electron devices in more detail. This invention is applicable also to metal-thin-film-patterns formation with precious metal trinkets other than an electron device. This invention relates to the fine structure body possessing this thin film pattern again.

[Description of the Prior Art] Conventionally, therefore, the wiring board was formed for forming metallic film patterns by photo lithography on the method of screen-stenciling metal paste on a substrate, or a substrate. As an example which forms a metal thin film on a substrate, for example in the international publication WO 96/No. 07487 gazette. The method (proposal **) of forming a thiol system coupling agent layer on a substrate, and forming a metal (gold) thin film on a substrate (using combination of a thiol group and gold) via a thiol system coupling agent layer is proposed.

[0002] the above -- to JP,8-309918,A and JP,9-74273,A as different art from a common metal thin film or metal-thin-film-patterns formation. In order to raise the adhesion of copper foil and the substrate in a copper foil circuit board, the method (proposal **) of using a thiol system coupling agent is indicated. The manufacturing method (proposal **) of the circuit pattern which breathes out and patternizes the golden particles covered by the thiol system molecule by the ink jet method is proposed by JP,10-204350,A.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] At proposal **, by proposal **, there was no

consideration to forming a metaled pattern on a substrate, and in order to form patterns, such as a circuit, operation of resist application **ETCHINGU was needed, and in proposal **, there was a problem that the adhesion of metal and a substratum substrate was not enough.

[0004]That is, in the manufacturing method of the thin film pattern by which the conventional proposal is made, especially the metallic pattern, the adhesion of the substrate side and a thin film was not able to obtain a pattern by a simple method highly not using complicated processes, such as a resist application-etching process.

[0005]An object of this invention is to provide the patterning method which the pattern of a thin film has high adhesion and can form on a substrate, in order to solve an aforementioned problem. An object of this invention is to provide the patterning method which the pattern of a metal thin film can form on a substrate with high adhesion.

[0006]An object of this invention is to provide the structure which equips a substrate with the pattern of the thin film obtained by above-mentioned patterning. In addition, an object of especially this invention is to provide the method for forming the pattern of a thin film to a substrate, without excelling in adhesion with a metaled film with a substrate, and passing through processes, such as resist application **ETCHINGU.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the purpose as stated above, this invention supplies a solution for forming a pattern which becomes a substrate from an organic molecular film, and forming a thin film on this organic molecular film pattern, and relates to a manufacturing method of a thin film pattern forming said thin film selectively on this organic molecular film pattern.

[0008]The first gestalt of this this invention is formed on an organic molecular film which consists of a thiol system coupling agent which a membrane part of said thin film pattern is an organic molecular film portion in said organic molecular film pattern, and has a thiol group.

[0009]Other gestalten of this this invention and said organic molecular film pattern consist of a portion which comprises a thiol system coupling agent which has a thiol group, and a portion which comprises a coupling agent which has a fluoro group, A thin film is selectively formed in a portion which comprises a thiol system coupling agent which has this thiol group.

[0010]Other gestalten of this invention are characterized by said thin film being metal. A gestalt of further others of this invention immerses a substrate with which said organic molecular film pattern was formed in a solution which contains spreading or an organometallic complex in a substrate with which said organic molecular film pattern was formed in a solution containing an organometallic complex, and carries out pattern formation of the metaled thin film.

[0011]Other gestalten of this invention supply a constituent containing said organic molecule metal complex to a substrate in which said organic molecular film pattern was formed by an ink discharge method, and metal carries out thin film pattern formation.

[0012]A process of forming an organic molecular film pattern in which other inventions which attain the purpose as stated above have a fluoro group in a substrate, A process of forming selectively an organic molecular film which becomes a portion without a film which has a fluoro group of an organic molecular film pattern which has said fluoro group from a thiol system coupling agent, A solution containing material for forming a metal thin film on a pattern which comprises an organic molecular film which consists of an organic molecular film and a thiol system coupling agent which have said fluoro group is supplied, Providing a process of forming a metal thin film selectively on an organic molecular film which has said thiol group is involved in a manufacturing method of the feature and metal thin film patterns.

[0013]A process of forming an organic molecular film pattern in which other inventions which attain the purpose as stated above have a fluoro group in a substrate, On an organic molecular film pattern which has said fluoro group, a solution containing an organometallic complex and a thiol system coupling agent is supplied, It is involved in a manufacturing method of metal thin film patterns possessing a process of forming a metal thin film in a portion without a film which has a fluoro group of an organic molecular film pattern which has said fluoro group selectively.

[0014]A thing concerning a fine structure body possessing a thin film pattern this invention is characterized by that comprises the following.

Substrate.

An organic molecular film pattern formed on this board.

A pattern based on this organic demarcation membrane pattern.

As for the 1st gestalt of this fine structure body, said thin film consists of a metal thin film. Said organic molecular film pattern has a film portion of a thiol system coupling agent, and a gestalt of further others has a membrane part of said thin film pattern on a film portion of this thiol system coupling agent. Said organic molecular film pattern consists of a film portion of a thiol system coupling agent, and a film portion which has a fluoro group, and a gestalt of further others has a membrane part of said thin film pattern on a film portion of this thiol system coupling agent.

[0015]

[Embodiment of the Invention]As a substrate used in this invention, the publicly known substrate usually used can be widely used as a substrate etc. which are used for various electron devices, such as a printed-circuit board, for example, a Si substrate, a quartz glass substrate, an ITO board, etc. are mentioned.

[0016]Although what forms the pattern of an organic predetermined molecular film is used for an organic molecular film by patterning art, such as a photolithography, on a substrate, A part (unity functional group) preferably combinable with a foundation layer (substrate), The other end side is equipped with the straight chain or the chain which branched in part of the carbon which connects functional groups, such as a thiol group, an amino group, a hydroxyl group,

and a fluoro group, and these functional groups, self-organization is unitedly carried out to a substrate, and a molecular film (self-organization film), for example, a monomolecular film, is formed. The silane coupling agent which has various functional groups at the end as such a compound is known.

[0017]Unlike resin layers, such as photoresist material, said self-organization film carries out accumulation orientation of the single molecule, is formed, can make thickness thin extremely, and, moreover, becomes uniform with an atom level. That is, since the same molecule is accumulated on the surface of a film and it is located, it is useful, especially when liquid repellance uniform on the surface of a film and good and lyophilicity can be given and detailed patterning is carried out. For example, since orientation of each compound is carried out and a self-organization film is formed so that a fluoro alkyl group may be located on the surface of a film when the fluoro alkyl silane mentioned later is used as said compound, liquid repellance uniform on the surface of a film and good is given.

[0018]The silane coupling agent suitably used as an above-mentioned self-organization film, Having the structure of $R_n SiX_{(4-n)}$ (X is a hydrolytic basis) generally, X forms a silanol by hydrolysis, reacts to the hydroxyl which may exist in the Shimoji surfaces, such as a substrate (glass, silicon), and combines with a substrate by a siloxane bond.

[0019]Especially in this invention, two kinds of silane coupling agents can be used preferably. it has [1st] a fluoro group at the end -- a fluoro alkyl silane (FAS) is mentioned. Since R has fluoro Archil groups, such as - $(CH(CF_3)_2)$, FAS can reform on the surface (surface energy is low) which a substance does not adhere easily to the Shimoji surfaces, such as a substrate, or does not get wet on them. As an FAS concrete example, triethoxysilane (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro decyl) (heptadecafluoro- 1, 1, and 2, 2-tetrahydro DEJIRU) trimethoxysilane, 3-(heptafluoro isopropoxy) propyl triethoxysilane, (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro decyl) Compounds, such as dimethylchlorosilicane, trichlorosilane (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro decyl), and 3-(heptafluoro isopropoxy) propyltrichlorosilane, can be mentioned.

[0020]Although it is preferred to use one compound independently on the occasion of these use, even if it uses it combining two or more sorts of compounds, it is not restricted if the purpose of this invention is not spoiled. In this invention, as said compound, when using said FAS gives adhesion and good liquid repellence (ink) nature with a substrate, it is preferred. especially -- being FAS (film) -- the pattern of a lyophilic (ink) part and the low liquid repellence (ink) part of surface energy can be obtained by carrying out pattern formation.

[0021]The thiol system silane coupling agent which has a thiol group is mentioned [2nd] to an end. R is $SH-(CH_2)-$ which has mercapto (thiol group), and is close to the surface of metal and covalent bond of gold, silver, copper, iridium, gallium, arsenic, etc. -- stable -- it joins together. As a thiol system coupling agent, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyl

triethoxysilane, etc. are mentioned.

[0022]In the method of this invention, organic molecular films, such as a self-organization film using FAS, are preferably formed on a substrate, for example, it patterns on a substrate using the technique of photo etching using a photo mask. The silane coupling agent combined with the substrate can be exfoliated by UV irradiation. FAS of the obtained FAS pattern forms the self-organization film which becomes the portion removed selectively from a thiol system silane coupling agent. That is, the pattern which comprised an FAS film portion and a thiol system silane coupling agent (film) portion is obtained.

[0023]Then, the solution containing an organometallic complex is applied on the substrate which carried out pattern formation of the self-organization film (silane coupling agent layer) in which the functional groups of the above ends differ, Or if the above-mentioned substrate is immersed in the fluid containing an organometallic complex and a ligand molecule is removed by heat treatment etc., a metal membrane does not reach on an FAS film portion, but a metal membrane can be formed selectively upwards at a thiol system silane coupling agent film portion. The method of carrying out pattern formation (it applies on a thiol system coupling agent layer) of the constituent containing an organometallic complex by the ink jet method as a coating method is also preferred.

[0024]On the substrate which consists only of a pattern of an FAS film (on the substrate which exfoliated the FAS film), The constituent containing a thiol system silane coupling agent and an organometallic complex can be selectively supplied by the ink jet method, for example, and a metal thin film can also be selectively formed in the portion which does not have an FAS film eventually.

[0025]In this case, at a room temperature, since ligand separates from a metal complex with heat, even if it coexists with a coupling agent (thiol system), the reaction of the bond groups (thiol) of a coupling agent and metal does not occur. Therefore, if the constituent containing the above-mentioned substance is applied by an ink jet, first, a coupling agent (thiol system) will react to a substrate, and will join together. By the stress relief heat treatment, it reacts to bond groups (thiol group) at the same time the ligand of a complex separates, and a metal thin film is selectively formed only on the pattern of a coupling agent (thiol system).

[0026]Hereafter, one embodiment of manufacture of the pattern of the metal thin film by the method of this invention is described still in detail with reference to drawings. This manufacturing method makes the metal thin film 13 form in the substrate 11 surface by a predetermined pattern by passing through drawing 1 - the process of eight in order (refer to drawing 8).

[0027]The self-organization film (by this invention, an FAS film is hereafter made into an example.) 14 is formed in the substrate 11 surface through drawing 8 from drawing 1, The FAS membrane pattern formation process which forms the field 11b where the surface energy

which the exposed part 11a which patterns the FAS film 14, namely, the FAS film has not combined with a substrate, and the FAS film have combined with the substrate is low by a predetermined pattern. It consists of a metal film formation process which laminates the metal thin film 13 on the thiol system coupling agent layer pattern formation process which makes a thiol system coupling agent adhere to 11a, and forms the pattern of the thiol system coupling agent layer 12, and the thiol system coupling agent layer 12.

[0028]1) As said pattern formation process is first shown in drawing 1, form the FAS film 14 in the substrate 11 surface. The FAS film 14 puts said compound and said substrate in the same well-closed container, and it is a room temperature, they can be neglected two days or more, and it can form them.

[0029]Under the present circumstances, as a technique used, although a UV irradiation method, electron beam irradiation, an X-ray irradiation method, the Scanning Probe Microscope (SPM) method, etc. are mentioned, in this invention, the ultraviolet-rays (ultraviolet radiation) glaring method is used preferably. By scanning using an atomic force microscope (AFM), impressing voltage, an FAS film may be removed selectively and the pattern of an FAS film may be formed.

[0030]A UV irradiation method is performed by irradiating with the ultraviolet rays of predetermined wavelength to the FAS film 14 whole surface via the photo mask 20 in which the predetermined pattern is formed, as shown in drawing 3. The compound which forms the FAS film 14 is removed by irradiating a substrate with ultraviolet rays. Therefore, in a UV irradiation method, the pattern of an FAS film turns into a pattern which met the pattern formed in the photo mask, respectively.

[0031]Under the present circumstances, although the wavelength and irradiation time of ultraviolet rays which are adopted are arbitrary according to the compound to be used, when FAS, carrying out the predetermined time exposure of the 172-nm ultraviolet rays is used preferably.

[0032]Before being adapted in the processing after drawing 1, pretreatment which irradiates a substrate face with ultraviolet rays, or is washed with a solvent may be applied.

[0033]2) The back metal film formation process of a coupling agent stratification process may be performed about said thiol system coupling agent layer pattern formation process and said metal film formation process, or both processes may be unified at one process. The former is made into technique ** and the latter is made into ** at technique **.

[0034]Both a gaseous phase method and a liquid phase process can be used for formation of a <technique **> thiol system coupling agent layer (film). The substrate and thiol system coupling agent in which the FAS membrane pattern was formed are put into the same well-closed container, in the case of a gaseous phase method, it is allowing to stand two days or more at a room temperature, and it forms the thiol system coupling agent layer 12 only in the

11a section without an FAS film selectively. Or in the case of a liquid phase process, the thiol system coupling agent layer 12 is selectively formed by immersing the substrate with which the FAS film was patternized by the solution containing a thiol system coupling agent. Under the present circumstances, as a solvent used for said solution, solvents, such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol, toluene, xylene, acetone, and a tetrahydrofuran, are mentioned. The concentration of a thiol system coupling agent is several percent (v/v), and is rinsed and dried with a use solvent and also water after the immersion for several minutes.

[0035]Pattern discharge and the thiol system coupling agent layer 12 may be selectively formed on the substrate by which the FAS film was patternized by the ink jet method in the constituent containing a thiol system coupling agent. The ink jet method does not apply heat. It is preferred to use the ink jet by piezo drive.

[0036]As for the concentration of the thiol system coupling agent in the ink jet method, although it may be comparable as the case of dip coating, considering the reaction time to the substrate of dischargeability and said compound, it is preferred to use a solvent with low steam pressure as a constituent. It rinses and dries with a use solvent and also water after the neglect for several minutes like the case of dip coating.

[0037]Subsequently, as a metal film formation process is performed by the ink jet method or dip coating and is shown in drawing 5, the metal thin film 13 is formed on the formed coupling agent layer 12.

[0038]Said dip coating can be performed by making the solution containing said metallic compounds immerse the substrate with which said pattern was formed, and neglecting it in the temperature and time which were doubled with the decomposition temperature of said metallic compounds. Heat may not be used but an optical exposure may perform decomposition of a ligand organicity molecule etc. Thereby, metal can be selectively deposited on a thiol molecule (reduction molecule).

[0039]As said metallic compounds, chloro (trimethyl phosphoretted hydrogen) gold, methyl (triphenylphosphine) gold, gold colloid, golden particles, silver nitrate (ammonia liquor), silver colloid, a silver particulate, etc. are mentioned.

[0040]As a solvent used for said solution, it is based on the metallic compounds (organometallic complex) to be used. Although concentration is several percent (wt/v) grade, it is adjusted with the metallic compounds to be used.

[0041]As well as the case where a self-organization film (silane coupling) is formed by dip coating when a gold thin film is formed, it is preferred to rinse using the solvent and/or water which were used for said solution.

[0042]On the other hand, since a constituent cannot be heated when forming a metal thin film by the ink jet method, it is desirable to use the ink jet head of a piezo drive system.

[0043]It carries out by carrying out the regurgitation of the drop 40 of an ink composition on the

thiol system coupling layer 12 from the ink jet head 30 by the ink jet method as an ink composition, using the metallic-compounds content ink composition mentioned later, as shown in drawing 6. At this time, an ink composition is crawled on the FAS film of 11b, and is established only on the thiol system coupling layer 12. What is necessary is just to adjust the discharge quantity of an ink drop, and the number of times of the regurgitation according to the field of a pattern, and the thickness of a metal thin film.

[0044] After spreading can deposit metal selectively on a thiol molecule by heating a substrate and carrying out the pyrolysis of the organic matter of the compound in a drop. Depending on the case, it may carry out in the heat-treatment after spreading under application of pressure or high sealing of a solvent molecule partial pressure. Cooking temperature is based on the decomposition temperature of metal combination **** to be used.

[0045] Under the present circumstances, the ink composition which contains the organometallic complex decomposed at low temperature (100-degree less than Centigrade) as an ink composition used is used preferably. This organometallic complex content ink composition is mentioned later.

<Technique **> This technique is performed by carrying out the regurgitation of the drop 50 of an ink composition to the field 11a without an FAS film from the ink jet head 30 by the ink jet method, using the thiol system coupling agent and metallic-compounds content ink element thing which are mentioned later, as shown in drawing 7. At this time, on the FAS film of 11b, an ink composition is crawled, an FAS film twists it, it is, and is selectively fixed only to the field 11a. What is necessary is just to adjust the discharge quantity of an ink drop, and the number of times of the regurgitation according to the field of a pattern, and the thickness of a metal thin film.

[0046] Like the case of dip coating after spreading, a thiol system coupling agent can be first combined with the field 11a by neglect for several minutes, and metal can be further deposited on the thiol molecule combined with the substrate by a pyrolysis. Depending on the case, it may carry out in the heat-treatment after spreading under application of pressure or high sealing of a solvent molecule partial pressure. Cooking temperature is based on the decomposition temperature of the metallic compounds to be used.

[0047] Under the present circumstances, the ink composition which contains the organometallic complex decomposed at low temperature (100-degree less than Centigrade) as an ink composition used is used preferably. Said thiol system coupling agent and an organometallic complex content ink composition are mentioned later.

[0048] And as shown in drawing 8 in the manufacturing method of this invention, after forming a desired functional film, A desired metal thin film content structure can be obtained by removing an extant self-organization film (FAS film) like an above-mentioned pattern formation process, and also forming other tunics according to a use if needed, using the usual technique that

there is especially no restriction.

[0049]Next, the ink composition used when adopting the ink jet method especially by the method of this invention is explained.

[0050]As this ink composition, the metal content ink composition containing an organometallic complex is used in the above-mentioned technique **. Methyl (triphenylphosphine) gold etc. are mentioned as an organometallic complex.

[0051]As a solvent used for said organometallic complex content ink composition, toluene, xylene, mesitylene, a tetralin, a decalin, tetramethyl benzene, cyclohexylbenzene, butylbenzene, dodecylbenzene, etc. are mentioned. When using it, it is independent respectively, or two or more sorts can be mixed and it can use. Considering dischargeability and the decomposition temperature of an organic matter, it is preferred to use a solvent with low (the boiling point is higher than the pyrolysis temperature of an organometallic complex) steam pressure as a constituent. a solvent with the boiling point of 100-degree more than Centigrade -- even if small, it is desirable to include one or more.

[0052]As for the concentration of said organometallic complex, it is preferred to consider it as the ink composition whole [0.1 to 10% (wt/v) of]. In said constituent, the additive agent used for the usual ink composition may be added.

[0053]About the thiol system coupling agent and organometallic complex containing composition which are applied in the above-mentioned technique ** as an ink composition, it is desirable for a thiol system coupling agent to add further a meltable solvent and a thiol system coupling agent to said organometallic complex content ink composition. As these solvents, solvents, such as toluene, xylene, acetone, methyl cellosolve, and a tetrahydrofuran, are mentioned. Although the quantity of a thiol system coupling agent is based also on the kind of organometallic complex to be used, it is [be / it / under / whole ink composition / receiving] several percent (wt/v) grade.

[0054]In this way, as shown in drawing 5 and 8, the metal thin film 13 is formed in the substrate 11 surface side, the metal thin film content structure 1 obtained becomes, and its adhesion of the metal thin film 13 and the substrate 11 is high.

[0055]Here, it means that said metal thin film and the substrate pass the covalent bond with "adhesion is high."

[0056]In detail, as the metal thin film content structure 1 of this embodiment is shown in drawing 8, the coupling agent layer 12 is formed by a predetermined pattern on the substrate 11, and the metal thin film 13 is formed on the coupling agent layer 12.

[0057]As for the thickness of the coupling agent layer 12, being referred to as several nanometers is preferred, and, as for the thickness of the metal thin film 13, it is preferred to be referred to as 0.1-1.0 micrometer.

[0058]The aforementioned predetermined pattern is arbitrary according to a use.

[0059]The metal thin film content structure of this embodiment is useful as seed electron devices, such as a printed-circuit board and various bases for computers, a precious metal trinket, etc.

[0060]And according to the manufacturing method of this invention, the metal thin film content structure excellent in the adhesion of a substrate and the metal thin film formed can be manufactured simply and simple.

[0061]This invention is not restricted to an above-mentioned embodiment at all, and can be variously changed in the range which does not deviate from the meaning of this invention.

[0062]

[Example]Hereafter, although this invention is explained still more concretely with reference to an example, this invention is not restricted to these.

[0063][Example 1] The Si-substrate surface was irradiated with 172-nm ultraviolet rays for 5 to 10 minutes, and it cleaned as pretreatment. Subsequently, the pattern formation process was performed as follows.

[0064]Namely, by putting said Si substrate and the FAS HEPUTADEKAFURUORO tetrahydro octyl triethoxysilane whose number is one into the same well-closed container, and allowing them to stand at a room temperature for two days, It passed on this Si-substrate surface, the coat of PUTADEKAFURUORO tetrahydro octyl triethoxysilane was formed, and the FAS film was formed. And only the self-organization film of the part which has not irradiated with and carried out the mask of the 172-nm ultraviolet rays was selectively removed via the photo mask which has a further predetermined pattern, the field and liquid repellent area which the Si substrate exposed were formed, and the FAS membrane pattern was obtained.

[0065]Subsequently, the thiol system coupling agent stratification process was performed as follows. After immersing the substrate with which the pattern was formed for 2 minutes in 3-mercaptopropyl triethoxysilane 1 wt/v% methanol solution and rinsing it for 5 minutes with methanol further, it rinses for 5 minutes with pure water, The thiol system coupling agent layer which consists of a 3-mercaptopropyltrimethoxysilane monomolecular film was formed in the field which the Si-substrate surface exposed.

[0066]Subsequently, the metal film formation process was performed as follows. After carrying out sealing immersion at methyl (triphenylphosphine) gold 2 wt/v% toluene / xylene solution and neglecting the substrate with which the thiol system coupling agent layer was formed at 80 ** for 2 hours, it rinses with toluene, The metal thin film content structure by which the gold thin film of 400 nm of thickness was formed by the predetermined pattern on the thiol system coupling agent layer was obtained.

[0067]When the friction test using "Scotchtape" (a trade name, 3 M company make) estimated the adhesion of the gold thin film in the obtained metal thin film content structure, a gold thin film did not separate.

[0068][Example 2] Pretreatment, the FAS membrane pattern formation process, and the thiol system coupling agent stratification process were performed like Example 1. Subsequently, the metal film formation process was performed as follows.

[0069]The metal thin film content structure which immerses the substrate with which the thiol system coupling agent layer was formed in a 5wt% silver nitrate aqueous ammonia solution, and allows it to stand at a room temperature for 5 hours and by which the silver film of 500 nm of thickness was formed by the predetermined pattern on the thiol system coupling agent layer was obtained.

[0070]When the adhesion of the silver film in the obtained metal thin film content structure was measured like Example 1, a silver film did not separate.

[0071][Example 3] To the substrate with which the FAS membrane pattern and the thiol system coupling agent layer were formed like Example 1. 2 g of methyl (TORIFE varnish fin) gold, 15 ml of toluene, 35 ml of tetralins, After breathing out the organometallic complex content ink composition which consists of 50 ml of dodecylbenzene along with a pattern by the ink jet method and carrying out coating, put a substrate into a well-closed container and a substrate at 50 **. It processed for 24 hours or more, and the metal thin film content structure by which the gold thin film of 200 nm of thickness was formed by the predetermined pattern on the thiol system coupling agent layer on the thiol system coupling agent layer was obtained.

[0072]The head of the trade name "MJ930C" was used for the ink jet method as a device.

[0073]When the adhesion of the gold thin film in the obtained metal thin film content structure was measured like Example 1, a gold thin film did not separate.

[0074][Example 4] Pretreatment and an FAS membrane pattern formation process were performed on the substrate like Example 1. Subsequently, the thiol system coupling agent stratification process and the metal film formation process were performed as follows.

[0075]An FAS membrane pattern to the formed substrate 1 g of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 2 g of methyl (triphenyl FOSUFU fin) gold, 5 ml of tetrahydrofurans, The thiol system coupling agent and organometallic complex content ink composition which consist of 15 g of xylene, 40 ml of decalins, and 40 ml of dodecylbenzene, After carrying out regurgitation spreading along with an FAS membrane pattern by the ink jet method (to field without a film portion), the substrate was put in the well-closed container, it allowed to stand at the room temperature for 5 minutes, the back substrate was processed 50-degree Centigrade for 24 hours or more, and the gold thin film of 200 nm of thickness obtained the metal thin film content structure formed by the predetermined pattern.

[0076]When the adhesion of the gold thin film in the obtained metal thin film content structure was measured like Example 1, a gold thin film did not separate.

[0077]

[Effect of the Invention]As explained above, this invention can provide the pattern

manufacturing method which obtains the pattern of a thin film on a substrate via organic molecular films, such as a silane coupling agent. This invention can provide the patterning method which the pattern of a metal thin film combines with a substrate via a thiol system coupling agent. According to the manufacturing method of the pattern of a thin film, this invention can combine a thin film with a substrate in the state where adhesion is high. This invention can manufacture this pattern especially using an ink discharge method. This invention can provide the structure which equips a substrate with the pattern of the thin film obtained by this pattern manufacturing method. In this way, according to this invention, it becomes possible to obtain the pattern of a metal thin film to a substrate, without excelling in the adhesion of a substrate and a metal thin film, and passing through the process of resist application **ETCHINGU.

[0078]

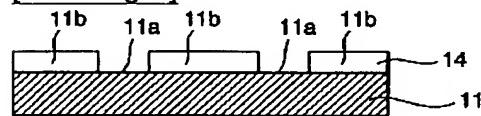
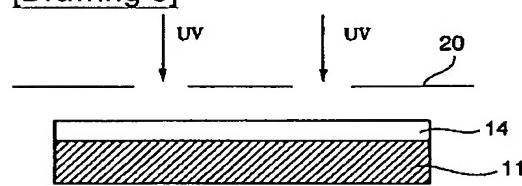
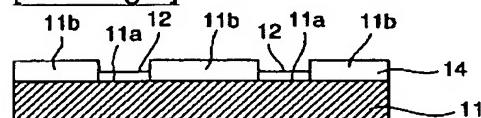
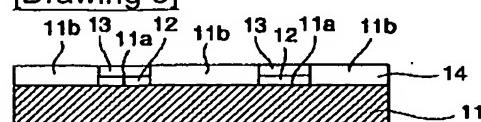
[Translation done.]

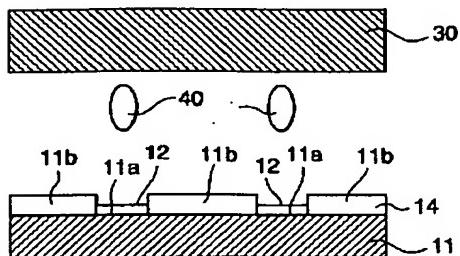
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

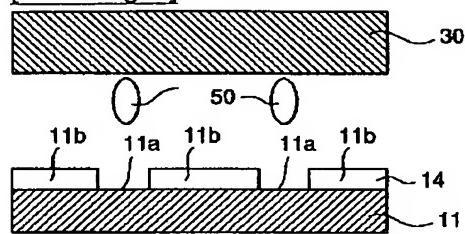
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

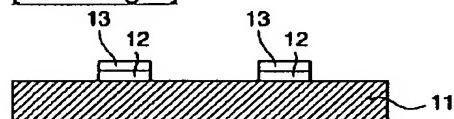
[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]****[Drawing 4]****[Drawing 5]****[Drawing 6]**



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification] The 2nd classification of the part VII gate

[Publication date] March 3, Heisei 17 (2005.3.3)

[Publication No.] JP,2001-284798,A (P2001-284798A)

[Date of Publication] October 12, Heisei 13 (2001.10.12)

[Application number] Application for patent 2000-99930 (P2000-99930)

[The 7th edition of International Patent Classification]

H05K 3/38

B05D 5/12

B05D 7/24

B41J 2/01

H01B 13/00

[FI]

H05K 3/38 B

B05D 5/12 B

B05D 7/24 302 Z

H01B 13/00 503 D

B41J 3/04 101 Z

[Written amendment]

[Filing date] March 31, Heisei 16 (2004.3.31)

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Change

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1]

A manufacturing method of a thin film pattern supplying a solution for forming a pattern which becomes a substrate from an organic molecular film, and forming a thin film on this organic molecular film pattern, and forming said thin film selectively on this organic molecular film pattern.

[Claim 2]

A manufacturing method of the thin film pattern according to claim 1 forming on an organic molecular film which consists of a thiol system coupling agent which a membrane part of said thin film pattern is an organic molecular film portion in said organic molecular film pattern, and has a thiol group.

[Claim 3]

Said organic molecular film pattern consists of a portion which comprises a thiol system coupling agent which has a thiol group, and a portion which comprises a coupling agent which has a fluoro group, A manufacturing method of the thin film pattern according to claim 1 forming a thin film in a portion which comprises a thiol system coupling agent which has this thiol group selectively.

[Claim 4]

A way according to any one of claims 1 to 3 said thin film is metal.

[Claim 5]

A method according to any one of claims 1 to 4 to which a substrate with which said organic molecular film pattern was formed in a solution which contains spreading or an organometallic complex in a substrate with which said organic molecular film pattern was formed in a solution containing an organometallic complex is immersed, and pattern formation of the metaled thin film is carried out.

[Claim 6]

How according to any one of claims 1 to 4 to supply a constituent containing said organic molecule metal complex with an ink discharge method to a substrate with which said organic molecular film pattern was formed, and carry out thin film pattern formation of the metal.

[Claim 7]

A manufacturing method of metal thin film patterns characterized by comprising the following.
A process of forming an organic molecular film pattern which has a fluoro group in a substrate.
A process of forming selectively an organic molecular film which becomes a portion without a film which has a fluoro group of an organic molecular film pattern which has said fluoro group from a thiol system coupling agent.
A process of forming a metal thin film selectively on an organic molecular film which supplies a solution containing material for forming a metal thin film on a pattern which comprises an organic molecular film which consists of an organic molecular film and a thiol system coupling agent which have said fluoro group, and has said thiol group.

[Claim 8]

A manufacturing method of metal thin film patterns characterized by comprising the following.
A process of forming an organic molecular film pattern which has a fluoro group in a substrate.
A process of forming a metal thin film in a portion without a film which has a fluoro group of an organic molecular film pattern which supplies a solution containing an organometallic complex and a thiol system coupling agent on an organic molecular film pattern which has said fluoro group, and has said fluoro group selectively.

[Claim 9]

A fine structure body comprising:
A substrate.
An organic molecular film pattern formed on this board.
A thin film pattern which has a pattern based on this organic demarcation membrane pattern.

[Claim 10]

The structure according to claim 9 which said thin film becomes from a metal thin film.

[Claim 11]

The structure according to claim 9 or 10 which said organic molecular film pattern has a film portion of a thiol system coupling agent, and has a membrane part of said thin film pattern on a film portion of this thiol system coupling agent.

[Claim 12]

The structure according to claim 9 or 10 which consists of a film portion characterized by comprising the following, and has a membrane part of said thin film pattern on a film portion of this thiol system coupling agent.

Said organic molecular film pattern is a film portion of a thiol system coupling agent.

A fluoro group.

[Translation done.]